

LIXIVIAÇÃO DE NITRATO DE COLUNAS DE SOLO TRATADO
COM SULFATO DE AMÔNIO $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
E N-SERVE 24E (NITRAPIRINA) *

A.M.L. NEPTUNE **

A.P. CRUZ ***

T. MURAOKA ****

RESUMO

Foram montadas colunas de solo contendo 0, 100 e 200 ppm de sulfato de amônio e 0, 1, 2, 4 e 8 ppm de N-Serve. Utilizou-se um solo TRE, o qual foi incubado durante 160 dias a temperatura entre 26°C-30°C e à 75% do seu poder de embebição. Após cada lixiviação com água, foram determinados os teores de nitrato nos percolados.

Verificou-se que os teores de nitrato obtidos nos tratamentos com N-Serve, fo-

* Trabalho patrocinado pela "Dow Química S.A.". Entregue para publicação em 31/12/1980.

** Centro de Energia Nuclear na Agricultura e Departamento de Solos, Geologia e Fertilizantes, U.S.P.

*** Aluno do Curso de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, E.S.A. "Luiz de Queiroz", USP.

**** Centro de Energia Nuclear na Agricultura, USP.

ram significativamente menores que aqueles dos tratamentos sem N-Serve. Por outro lado a eficiência do N-Serve aumentou com o aumento da dose do produto. O sulfato de amônio destacou o efeito do inibidor da nitrificação. O tempo de ação do N-Serve no solo aumentou com o aumento da dose do produto. Após os 80 dias de incubação o N-Serve deixou de ser ativo no solo, restabelecendo-se o nível da nitrificação.

INTRODUÇÃO

Os fertilizantes amoniacais e a uréia aplicados ao solo sofrem rápidas transformações bioquímicas resultando na formação de nitrito e nitrato. Essas formas do nitrogênio são extremamente móveis no solo e sob determinadas condições são facilmente perdidas por lixiviação e por desnitrificação (PARR, 1967).

As perdas de nitrato por lixiviação e por desnitrificação diminuem o nível de nitrogênio disponível às plantas, fazendo com que os adubos nitrogenados apresentem normalmente uma baixa eficiência de utilização pelas culturas (CHRISTY, 1976; PARR, 1967).

O aumento da eficiência dos fertilizantes nitrogenados tem sido muito discutido atualmente, devido à crise energética, à elevação dos preços dos fertilizantes e à necessidade mundial de aumentar a produtividade agrícola.

Uma alternativa para reduzir as perdas de nitrogênio provenientes dos fertilizantes, seria promover modificações físicas e químicas nos adubos convencionais, de forma que estes fossem mais lentamente solúveis no solo. Embora muitos trabalhos tenham demonstrado que os fertilizantes de lenta liberação apresentam maior eficiência, estes ainda não são utilizados economicamente na agricultura (CHRISTY, 1976).

Uma outra alternativa seria o uso de substância quími-

cas que reduzem ou inibem o processo de nitrificação. Existem várias substâncias normalmente empregadas como herbicidas, inseticidas e principalmente alguns nematicidas, os quais em determinadas concentrações são tóxicos aos microrganismos nitrificantes e conseqüentemente reduzem a formação de nitratos no solo, aumentando a eficiência dos fertilizantes nitrogenados (GASSER, 1970; GORING & SCOTT, 1976).

A inibição da nitrificação pelo 2-cloro-6-tricloro metil piridina foi descrita por GORING (1962a, 1962b). Em seus trabalhos, o autor verificou que esse produto é altamente tóxico às bactérias do gênero *Nitrossomonas*, as quais são responsáveis pela conversão do íon amônio (NH_4^+) à nitrito (NO_2^-), durante o processo de nitrificação. GORING (1962a) também descreveu as características físicas e químicas dessa substância e discutiu inúmeros aspectos do seu uso como inibidor da nitrificação. BUNDY & BREMNER (1973, 1974) verificaram que entre vários compostos citados como inibidores da nitrificação, o 2-cloro-6-tricloro metil piridina foi o que apresentou maior eficiência, quando empregado com essa finalidade.

O 2-cloro-6-tricloro metil piridina, também conhecido como nitrapirina, é comercializado com o nome de N-Serve e está liberado pela "Environmental Protection Agency - USA" para ser utilizado nas culturas de trigo, milho e algodão (CHRISTY, 1976). No Brasil o N-Serve ainda não é utilizado comercialmente e existem poucos trabalhos sobre o uso deste produto, nas nossas condições de clima e solo. Além disso os resultados encontrados na literatura, sobre o uso do N-Serve, são muito variáveis no que diz respeito a eficiência e tempo de ação do produto aplicado ao solo.

Assim sendo procurou-se, através de um ensaio de laboratório, obter informações adicionais sobre a eficiência do N-Serve quando associado com sulfato de amônio. E ao mesmo tempo estudou-se a persistência do produto no solo.

MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi realizado com colunas de solo contendo sulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ como fonte de nitrogê-

nio e o N-Serve (nitrapirina) como inibidor da nitrificação. Foram utilizados 3 níveis de sulfato de amônio: 0, 100 e 200 ppm. O N-Serve foi aplicado nos níveis: 0, 1, 2, 4 e 8 ppm. A interação entre doses de sulfato de amônio e dose de N-Serve, resultou em 15 tratamentos. Os tratamentos foram realizados com 3 repetições, perfazendo um total de 45 colunas. O modelo estatístico adotado foi do tipo fatorial.

Para a confecção de cada coluna foram tomados 400 g de terra fina seca ao ar, de um solo Terra Roxa Estruturada (TRE), os quais foram misturados com o sulfato de amônio em solução e com o N-Serve emulsificado em água, nas doses correspondentes aos respectivos tratamentos. As misturas de solo + sulfato de amônio + N-Serve, foram colocadas em tubos de "PVC" com 5 cm de diâmetro e 25 cm de altura, cujas bases foram fechadas com tela de "Nylon" e papel de filtro. As colunas assim preparadas foram ajustadas a um suporte de madeira onde permaneceram incubadas por 160 dias, com o solo aproximadamente à 75% do seu poder de embebição e à temperatura ambiente (26°-30°C).

Aos 10, 20, 40, 80 e 160 dias após a instalação do experimento, fez-se passar pelas colunas de solo 200 ml de água deionizada. Os volumes de água lixiviados das colunas foram completados à 200 ml, de forma a obter o mesmo volume para todas as colunas.

Finalmente tomaram-se alíquotas de 2,5 ml dos lixiviados, os quais foram submetidos a análise do íon nitrato, pelo método do ácido cromotrópico, descrito por WEST & RAMACHANDRAN (1966), por BITTENCOURT *et alii* (1968) e por SIMS & JACKSON (1971).

Os resultados da análise de nitrato, calculou-se as porcentagens de inibição da nitrificação pelo N-Serve, com base na seguinte relação:

$$I\% = \frac{SI - CI}{SI} \times 100$$

onde:

I% - Porcentagem de inibição da nitrificação.

SI = Teor de nitrato lixiviado das colunas sem N-Serve.

CI = Teor de nitrato lixiviado das colunas com N-Serve.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A interpretação dos resultados obtidos no presente trabalho, apresenta uma série de dificuldades, que sempre ocorrem quando pretende-se quantificar uma forma específica do nitrogênio no solo.

Todas as transformações do nitrogênio no solo se processam através de reações bioquímicas, as quais são fortemente influenciadas por diversos fatores como pH, temperatura, pressão de oxigênio, difusão de gases e outros. Alguns desses fatores podem variar dentro do mesmo tratamento e conseqüentemente haverá um aumento do coeficiente de variação e uma diminuição da precisão dos resultados.

Outros fatores como a fixação do íon amônio (NH_4^+) pelos minerais de argila, a imobilização desta forma inorgânica do nitrogênio pelos microrganismos, a adsorção de NH_4^+ aos colóides do solo e a mineralização da matéria orgânica, podem alterar significativamente o substrato disponível às bactérias nitrificantes (ALEXANDER, 1965).

Deve-se considerar também que nem todo o nitrato produzido pela nitrificação do íon amônio é perdido por lixiviação. Parte desse nitrato produzido, pode sofrer desnitrificação transformando-se em N_2 e N_2O (BROADBENT & CLARK, 1965). Além disso, parte do nitrato formado no solo pode ser adsorvida pelas cargas positivas dos minerais de argila 1:1, pelas cargas positivas dos óxidos de ferro e alumínio e pelas cargas positivas dos colóides orgânicos, quando o pH do solo for inferior ao ponto isoelétrico desses materiais (FASSBENDER, 1978). Porém como no presente trabalho o pH do solo, nas colunas, variou entre 4,0 e 5,0, é provável que nesta faixa de pH não tenha ocorrido nenhuma adsorção de nitrato.

Nas Tabelas 1, 2 e 3, são apresentados os teores de ni

Tabela 1 - Teores de Nitrito (NO_2^-) lixiviado das colunas sem sulfato de amônio

Dose de N-Serve (ppm)	ug de Nitrito lixiviado por grama de solo					
	1a. Lixiv. 10 dias	2a. Lixiv. 20 dias	3a. Lixiv. 40 dias	4a. Lixiv. 80 dias	5a. Lixiv. 180 dias	
0	8,3a*	58,8b	32,1cb	29,9c	21,8ac	
1	5,7a	19,8ac	17,7ac	33,6cd	21,5ac	
2	12,0a	12,5ac	9,9a	26,9c	50,2bc	
4	4,6a	3,9a	4,0a	18,9a	79,3e	
8	1,6a	1,6a	1,5a	6,8a	57,7bd	
C.V. % = 53,0						
DMS = 18,6						

* Os números com mesmas letras não diferem estatisticamente

Tabela 2 - Teores de Nitrato (NO_3^-) lixiviado das colunas de solo com 100 ppm de Sulfato de Amônio

Dose de N-Serve (ppm)	ug de Nitrato lixiviado por grama de solo				
	10 dias 1a. lixiv.	20 dias 2a. lixiv.	40 dias 3a. lixiv.	80 dias 4a. lixiv.	160 dias 5a. lixiv.
0	30,2a*	63,5c	61,8c	64,8c	50,6c
1	11,5bd	28,0ad	27,6ad	56,0c	62,7c
2	9,5b	11,6bd	9,6b	21,4ad	63,3c
4	3,4b	2,7b	4,5b	11,2bd	91,4e
8	1,3b	1,0b	1,7b	4,8b	60,3c
C.V. % = 53,0					
DMS = 18,6					

* Os números com mesmas letras não diferem estatisticamente

Tabela 3 - Teores de Nitrateo lixiviado das colunas de solo com 200 ppm de sulfato de amônio

Dose de N-Serve (ppm)	ug de nitrateo lixiviado por grama de solo					
	1a. lixiv.		2a. lixiv.		3a. lixiv.	
	10 dias	20 dias	40 dias	80 dias	160 dias	5a. lixiv.
0	39,4a*	84,3c	85,2c	53,2a	39,5a	
1	14,0bd	12,9bd	11,7b	27,8ad	73,6c	
2	3,8b	3,1b	4,1b	19,9bd	80,7c	
4	3,0b	2,4b	3,7b	14,1bd	85,1c	
8	2,8b	1,9b	2,0b	4,3b	78,9c	
C.V. % = 53,0						
DMS = 18,6						

* Os números com mesmas letras não diferem estatisticamente

trato lixiviados das colunas de solo com os diversos tratamentos. Observa-se que o sulfato de amônio aumentou a velocidade e a intensidade da nitrificação, visto que os teores lixiviados das colunas de solo sem sulfato de amônio e sem N-Serve, foram sempre menores que os das colunas com sulfato de amônio sem N-Serve. Também observa-se que na lixiviação realizada aos 10 dias de incubação, não houve diferenças significativas entre os teores de nitrato lixiviados das colunas sem sulfato de amônio e sem N-Serve, com os das colunas sem sulfato de amônio mas com N-Serve. Por outro lado, observa-se que houve diferenças significativas entre os teores de nitrato lixiviados das colunas com sulfato de amônio sem N-Serve, com o das colunas com sulfato de amônio mais N-Serve, já na primeira lixiviação.

Segundo ALEXANDER (1965), a taxa de oxidação do íon amônio excede a taxa de amonificação do nitrogênio orgânico. Dessa forma o crescimento e a atividade das bactérias nitrificantes são limitados pela falta de substrato específico (substrato contendo NH_4^+) para o desenvolvimento desses microrganismos. Esta é provavelmente a causa pela qual o sulfato de amônio aumentou a velocidade e a intensidade da nitrificação, realçando o efeito da nitripirina sobre a quantidade de nitrato lixiviada.

Quanto ao efeito de doses de N-Serve, pode-se constatar que houve uma diminuição da lixiviação de nitrato com o aumento da dose do inibidor, dentro de uma mesma época de incubação.

Nas colunas que não receberam sulfato de amônio, na primeira lixiviação, todas as doses de N-Serve apresentaram menores teores de nitrato, quando comparadas com a dose 0 ppm de N-Serve (Tabela 1). Na 3a. lixiviação somente as doses correspondentes a 2, 4 e 8 ppm de N-Serve, apresentaram teores de nitrato significativamente menores em relação ao tratamento sem inibidor. E na 4a. lixiviação somente as doses 4 e 8 ppm de N-Serve é que diferiram estatisticamente do tratamento sem inibidor (Tabela 1).

Nas colunas que receberam 100 ppm de sulfato de amônio, todas as doses de N-Serve apresentaram quantidades de nitra-

to significativamente menores em relação ao tratamento sem inibidor, na 1a., na 2a. e na 3a. lixiviação. Na 4a. lixiviação a quantidade de nitrato percolada das colunas com 1 ppm de N-Serve não diferiu estatisticamente da quantidade de nitrato percolada das colunas sem o inibidor. Por outro lado, os tratamentos com 4 e 8 ppm de N-Serve diferiram estatisticamente dos tratamentos com 1 e 2 ppm de N-Serve, nesta lixiviação realizada após 80 dias de incubação (Tabela 2).

Nas colunas que receberam 200 ppm de sulfato de amônio, verifica-se que todas as doses de N-Serve apresentaram quantidades de nitrato lixiviado, significativamente menores em relação ao tratamento sem inibidor, nas quatro primeiras lixiviações. Porém a dose de 1 ppm de N-Serve não diferiu estatisticamente do tratamento sem inibidor, na 4a. lixiviação (Tabela 3).

Para as 3 doses de sulfato de amônio, observa-se que na 5a. lixiviação, aos 160 dias, as colunas com N-Serve apresentaram maiores teores de nitrato lixiviado, em relação às colunas que não receberam o inibidor (Tabelas 1, 2 e 3).

Segundo GORING (1962a), a concentração de N-Serve mínima necessária para que ocorra uma significativa inibição da nitrificação, por um período de 6 semanas, varia de 0,05 a 20 ppm de Nitrapirina. E que aumentando a dose de aplicação do produto, aumenta-se o tempo de ação da nitrapirina no solo. LASKOWSKI & BIDLACK (1977) trabalharam com colunas de solo tratadas com 10 ppm de N-Serve e verificaram que o nível da nitrificação foi recuperado com 70 dias de incubação e a inibição, ou seja, a ação do produto persistiu por 40 dias. Esses autores demonstraram que o N-Serve (Nitrapirina) transforma-se no solo em "ácido-6-picolínico", o qual não tem nenhum efeito sobre a nitrificação. Portanto a medida que o N-Serve vai se transformando no solo em "ácido 6-picolínico", o nível de nitrapirina vai diminuindo, até um ponto em que é mais tóxico às bactérias *Nitrossomonas*. Então haverá uma reinfestação do solo por esses microrganismos, restabelecendo-se a taxa de nitrificação. Esse fenômeno da reinfestação do solo, pelas bactérias nitrificantes, bem como o efeito de doses crescentes de N-Serve, sobre o tempo de ação do produto, pode ser facilmente observados pelos resultados obtidos. Com

base nestes resultados e nos trabalhos de GORING (1962 a, 1962 b) e de LASKOWSKI & BIDLACK (1977), pode-se concluir que enquanto o N-Serve agiu sobre as bactérias nitrificantes, houve um acúmulo de NH_4^+ no solo. Quando o N-Serve deixou de ser tóxico a esses microrganismos, ocorreu a reinfestação do solo e como o substrato específico para o desenvolvimento das bactérias era altamente disponível, houve então uma rápida e intensa oxidação deste substrato. Por esse motivo é que todas as colunas que receberam N-Serve, apresentam maior lixiviação de nitrato, aos 160 dias, em relação as colunas que não receberam N-Serve.

As Figuras 1, 2 e 3 mostram o total de nitrato obtido através das lixiviações sucessivas, em função do tempo de incubação, pode ser considerado um excelente resumo das idéias discutidas nos parágrafos anteriores.

Nas 3 figuras verifica-se que a curva correspondente aos tratamentos sem N-Serve, cresce rapidamente nos primeiros dias de incubação e tendem a estabilizar-se com o tempo. Isso indica que as bactérias atuaram intensamente sobre o substrato contendo NH_4^+ , transformando-o rapidamente em nitrato.

As curvas correspondentes aos tratamentos com N-Serve, são estáveis nos primeiros dias de incubação e crescem rapidamente após os 80 dias. Isso indica que enquanto o produto agiu no solo, não houve nitrificação. Quando o produto deixou de ser tóxico às bactérias, houve uma rápida reinfestação das colunas de solo, aumentando significativamente a taxa de nitrificação.

A Tabela 4, onde são apresentados as porcentagens de inibição da nitrificação em relação aos tratamentos sem N-Serve, evidencia o efeito de doses do produto, dentro de uma mesma época de incubação. Dessa forma algumas diferenças, entre os teores de nitrato lixiviado, que não foram consideradas estatisticamente significativas, podem corresponder a uma sensível diferença em termos de porcentagem de inibição. Isso ocorreu provavelmente porque para o cálculo da porcentagem de inibição foram considerados somente os resultados obtidos dentro de uma mesma época de incubação. Ao passo que para

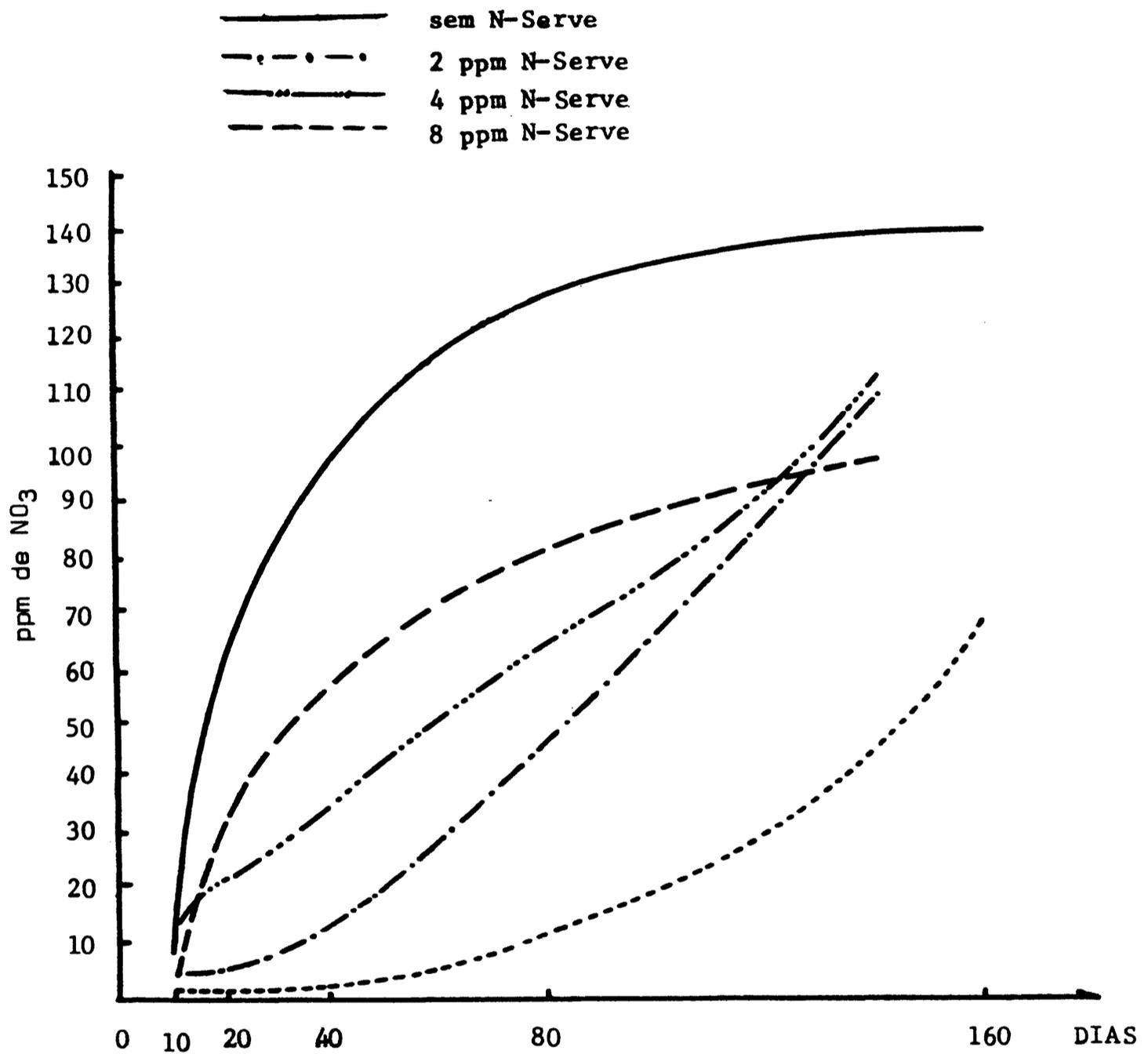


Figura 1 - Acumulação de nitrato nos percolados dos tratamentos sem sulfato de amônio, em função dos períodos de incubação.

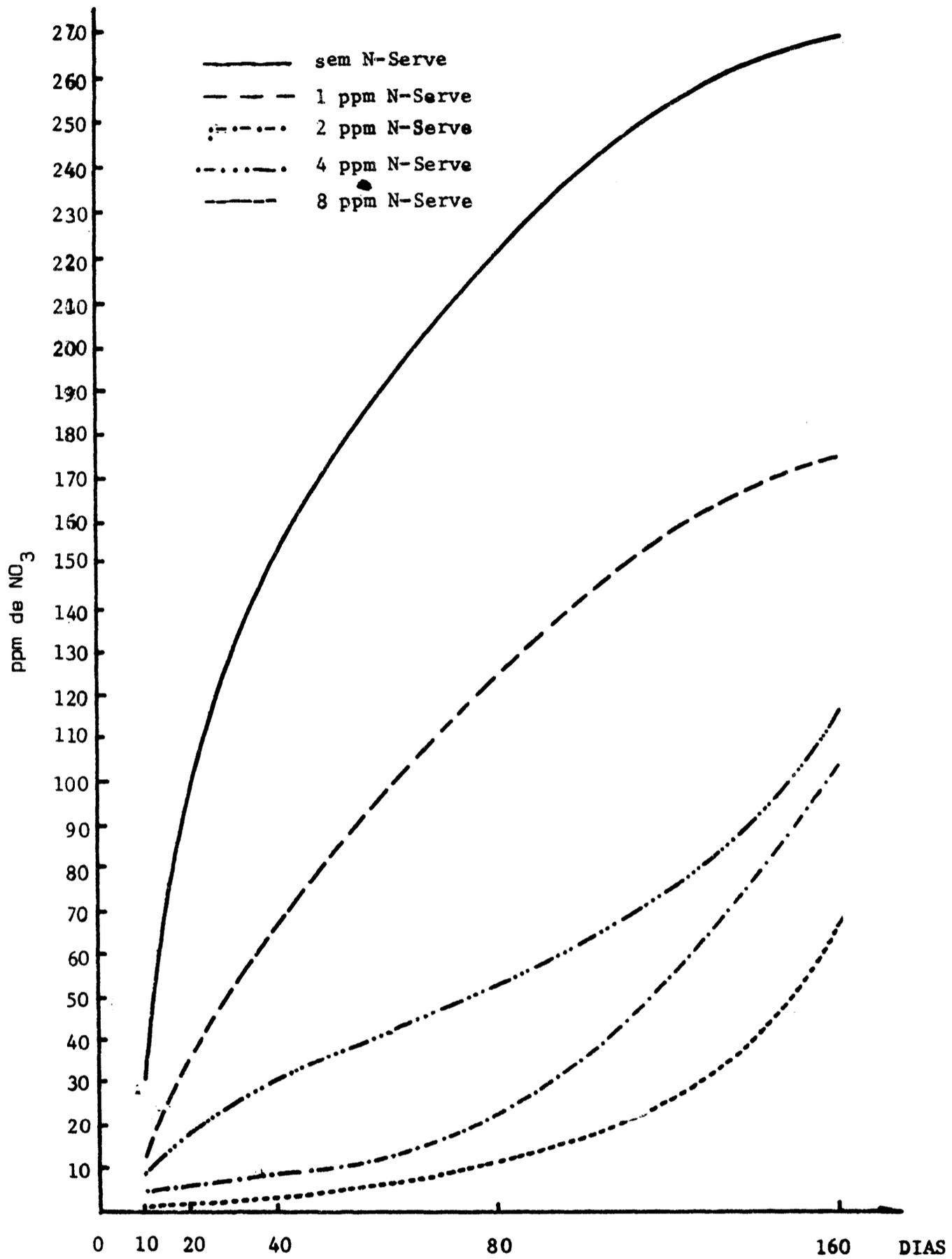


Figura 2 - Acumulação de nitrato nos percolados dos tratamentos com 100 ppm de sulfato de amônio, em função dos períodos de incubação.

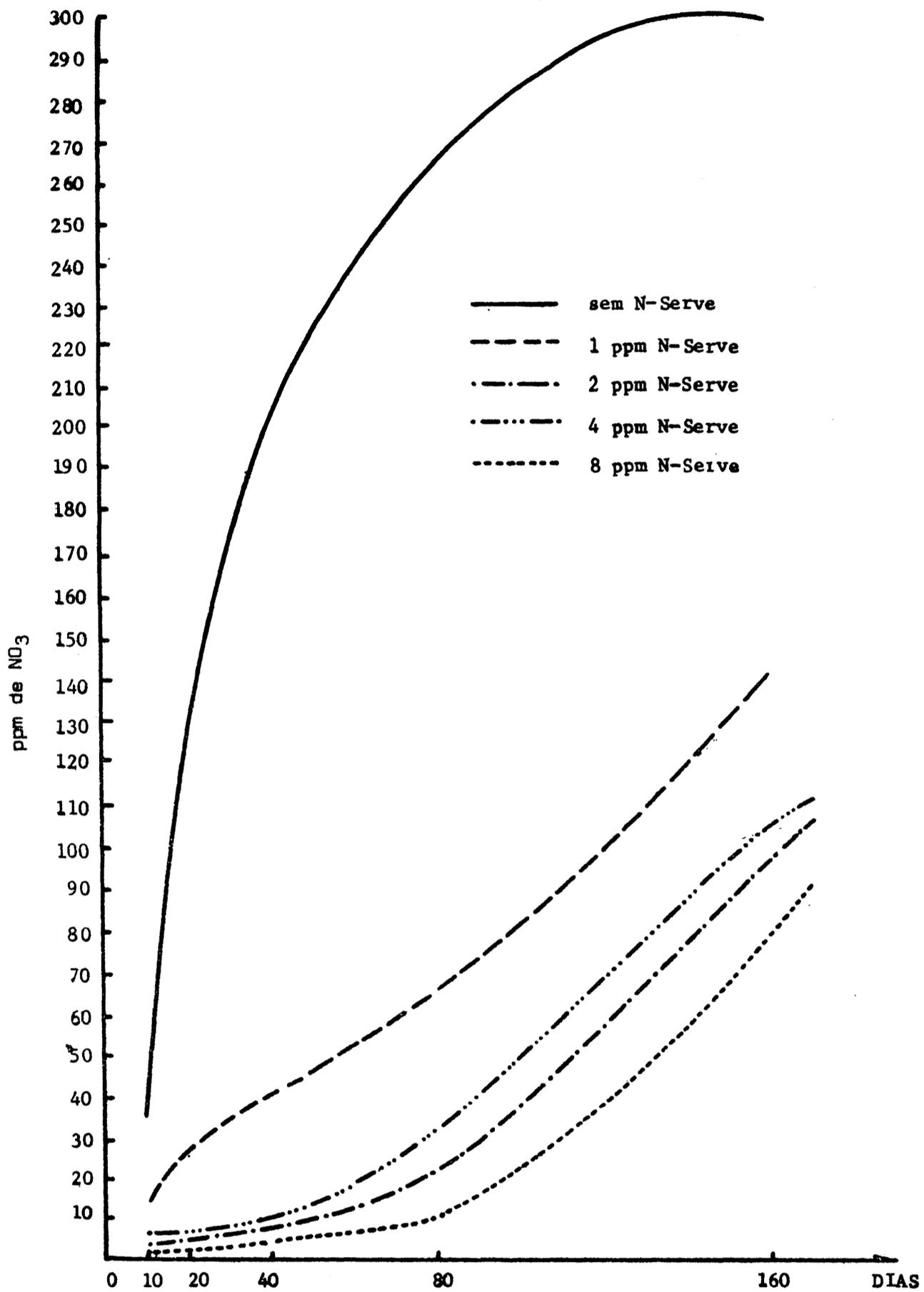


Figura 3 - Acumulação de nitrato nos percolados dos tratamentos com 200 ppm de sulfato de amônio, em função dos períodos de incubação.

a análise estatística dos teores de nitrato lixiviado foram considerados todos os resultados obtidos nas 5. lixiviações.

Observa-se na Tabela 4, que o N-Serve apresentou um excelente potencial de inibição da nitrificação, com valores geralmente maiores que 50%, dentro de uma mesma época de incubação. As maiores porcentagens de inibição foram obtidas no período compreendido entre 20º e o 40º dia após a aplicação do produto, confirmando que na faixa de doses experimentada é neste período que o N-Serve apresenta a sua máxima eficiência.

CONCLUSÕES

- A adição de sulfato de amônio às colunas de solo, aumentou a velocidade e a intensidade da nitrificação.
- O N-Serve comportou-se como um excelente inibidor da nitrificação, nas doses em que foi experimentado.
- A dose de 1 ppm de N-Serve inibiu a nitrificação do sulfato de amônio até 40 dias após a sua aplicação.
- As doses 2, 4 e 8 ppm de N-Serve inibiram a nitrificação do sulfato de amônio até 80 dias após a sua aplicação.
- Quando o N-Serve perdeu a sua eficiência, ocorreu uma rápida reinfestação do solo, pelas bactérias nitrificantes, recuperando-se o potencial de nitrificação.
- A porcentagem de inibição da nitrificação aumentou com o aumento da dose de N-Serve.

SUMMARY

NITRATE LEACHING FROM SOIL COLUMNS IN PRESENCE OF AMMONIUM SULPHATE ((NH₄)₂SO₄) AND N-SERVE 24E (NITRAPYRIN)

The experiment consisted of 15 treatments (3x5), that

is, three levels of ammonium sulphate (0, 100 and 200 ppm) and 5 levels of N-Serve (0, 1, 2, 4 and 8 ppm), with three replicates. Samples of an alfisol were mixed with their corresponding treatments, placed in PVC tubes, and incubated during 160 days at a temperature between 26°C-30°C. After each leaching period with water, in a total of five leachings, the nitrate contents were determined.

The data showed the nitrate contents in the treatments with N-Serve were lower than those without N-Serve. Better efficiency was obtained with the higher level, of nitrapyrin. The persistence of 2-chloro-6(trichloromethyl) pyridine in the soil increased with increasing levels of this inhibitor. After incubation period of 80 days, the effectiveness of N-Serve was completely reduced.

LITERATURA CITADA

- ALEXANDER, M., 1965. **Nitrification**. In W.V. Bartholomew e F. E. Clark (eds.). Soil Nitrogen. Agronomy **10**: 309-335.
- BITTENCOURT, V.C.; CATANI, R.A.; CANGIANI, A.M., 1968. Determinação de nitrato em solos pelo método do ácido cromotrópico. An. Esc. Sup. Agric. "Luiz de Queiroz", **25**: 69-83.
- BROADBENT, F.E.; CLARK, F., 1965. **Desnitrification**. In W.V. Bartholomew e F.E. Clark (eds.). Soil Nitrogen. Agronomy **10**: 347-358.
- BUNDY, L.G.; BREMNER, J.M., 1973. Inhibition of nitrification in soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **37**(3): 396-398.
- BUNDY, L.G.; BREMNER, J.M., 1974. Effects of nitrification inhibitors on transformations of urea nitrogen in soils. Soil Biol. Biochem., **6**: 369-376.
- CHRISTY, C.M., 1976. **Nitrification inhibitors**. Soil and Crops -comments from Agronomy **4**(7): 74-76.
- FASSBENDER, W.H., 1978. Intercambios catiônicos e aniôni-

- cos. In W.H. Fassbender (Ed.), Quimica del suelo, cap 5: 119-164.
- GASSER, J.K., 1970 Nitrification inhibitors-their occurrence, production and effects of their use on crop yields and composition. *Soil and Fertilizers* **33**(6): 547-554.
- GORING, C.A.I., 1962a. The control of nitrification by 2-chloro 6-(Trichloromethyl) pyridine. *Soil Sci.* **93**: 211-218.
- GORING, C.A.I., 1962b. Control of nitrification of ammonium fertilizers and urea by 2-chloro-6-(Trichloromethyl) pyridine. *Soil Sci.* **93**: 431-439.
- GORING, C.A.I.; SCOTT, H.H., 1976. Control of nitrification by soil fumigants and N-Serve nitrogen stabilizers. *Down to Earth* **32**(3): 12-16.
- LASKOWSKI, D.A.; BIDLACK, A.D., 1977. Nitrification in soil by nitrapyrin. *Down to Earth* **33**(1): 12-16.
- PARR, J.F., 1967. Biochemical considerations for increasing the efficiency of nitrogen fertilizers. *Soils and Fertilizers* **30**(3): 207-213.
- SIMS, R.J.; JACKSON, G.D., 1971. Rapid analysis of soil nitrate with chromotropic acid. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **35**: 603-606.
- WEST, W.P.; RAMACHANDRAN, T.P., 1966. Spectrophotometric determination of nitrate using chromotropic acid. *Anal. chim. Acta* **35**: 317-324.